

## ГЕТЕРОГЕНДІ ҚҰЙМАЛЫҚ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕРДІ ГИДРЛЕУ

Б.Ш.Кедельбаев, Н.К.Сатыбалдиева, Д.Е.Құдасова  
М.Әуезов атындағы ОҚМУ, Шымкент қ.

Ароматты көмірсутектердің гидрогенизациялау процесін зерттеу - бұл қазіргі замандағы мотор отындарына қойылатын қатаң талаптарға байланысты, мұнай химиясының маңызды проблемаларының бірі [1].

Ароматты көмірсутегілер, әсіресе полициклдер, ішкі жану двигательдерінде көміртектік қосындылар түрінде ықпал етеді, өз кезегінде жанқыш газдарда NO құрамын жоғарлатуды жүзеге асырады.

Ароматты көмірсутектер құрылысының төмендеуінің проблемасын көптеген әдістермен шешуге болады, соның ішінде, оларды адсорбциямен немесе экстракциямен бөліп алу, сондай-ақ басқа заттарға айналуы, яғни, өте зиянды қосылыстарға айналады. Отындардың пайдалану қасиеттерін жақсартатын ең тиімді әдістердің біріне олардың гидродеароматизациясы жатады, әсіресе бензинге қолданылады және бұл әдіс ароматты көмірсутектерді катализаторлар қатысында гидрлеу процесіне негізделеді.

Өндірісте гидрогенизациялау процестері қатал жағдайларда металл-оксидтік катализаторлар Co, Mo, Ni, Cu, W металдары және басқа ауыспалы металдарды қолданылып жүргізіледі (сутегі қысымы мен температура жоғары болады). Белгілі болғандай, соңғы кездері өте арзан және көптеп кездесетін катализаторларға, ферроқұймалармен

модифицирленген құймалық никель катализаторы жатады, олар гидрогенизациялау процесінде кең қолданылады.

Берілген жұмыста, ферроқұймалармен – ферросиликохром (ФСХ) мен ферромолибден (ФМо) сұйық фазада модифицирленген құймалық никель катализаторларда модельді қосылыстар бензол мен толуолды гидрлеу процесінің зерттеу нәтижелері келтірілген.

Тәжірибеде : Ішкі кинетикалық аймақта процестің жүруін қамтамасыз ететін, изобарлы-изотермиялық жағдайларда, реакциялық ортаны интенсивті (қарқынды) араластыру кезінде 250 мл көлемді Вишневский автоклавында сынақтар жүргізілді. Температура интервалдары 303-373 К, сутегі қысымы 2,0-6,0 МПа. Шығатын құймаларды белгілі технологиялар бойынша жоғарғы тазалықтағы ОКБ-8020 пешінде дайындайды. Құймадағы компоненттер құрамын өзгертеді (масс.%): никель 45-49, алюминий 50, ФС -1,0-5,0. Катализаторларды 1,0 г құймадан, оны 1 сағат бойы ыстық су моншасында 20% сулы күйдіргіш натрий ерітіндісімен сілтілендіру жолымен алады. Бұрын жасалған әдіс бойынша гидрлеу өнімдерін «Хром-3» хроматографта талдау жүргізеді.

Нәтижелерді талдау. Зерттелетін катализаторлар ароматты қосылыстарды гидрлеу кезінде әртүрлі белсенділік пен селективтілік көрсетеді. Алынған катализаторлардың каталитикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

Ферроқұймалармен промотирленген никель катализаторларында әртүрлі жылдамдық пен конверсия дәрежесінде ароматты сақина циклогексанға дейін гидрленеді.

Сондай-ақ ескеретін нәрсе, сақинаны ашу реакциясында – жүргізілген тәжірибелерде нафтендердің декструкциясы байқалмайды.

Реакциялық қабілеті бойынша зерттелетін катализаторларда процестің жүргізу жағдайына тәуелсіз гидрленетін заттар келесі қатарға орналасады:

толуол > бензол

Ароматты көмірсутектерді гидрлеу реакциясының өте жоғарғы бастапқы жылдамдығы, жекелегенде бензолда, Ni-Al-ФСХ катализаторында байқалады, ал Ni-Al-ФМо катализаторында тұрақтылық жоғары болады.

1-кестеден, бізбен зерттелген жағдайларда промотирленген катализаторлар циклогексан бойынша жоғарғы белсенділік көрсетеді, соңғысының түзілу жылдамдығы, әртүрлілігі бойынша, ферроқұймалар қосымшаларының мөлшеріне байланысты жоғарлайды. Өте үлкен белсенділікті құйма ішінен 3 % ФСХ катализаторы көрсетеді. Ондағы циклогексан шығымы 4 МПа және 160<sup>0</sup>С кезінде, 60 минуттағы гидрлеуде 100% құрайды.

1-кесте. Ферроқұймалармен промотирленген никель катализаторларында толуол мен бензолды гидрлеу

Катализатор	Ароматты қосылыстар	Ароматты көмірсутегілердің конверсиясы, %	Нафтен шығымы, %	Ұзақтығы, минут
Ni-Al	Бензол	68,3	65,2	65
Ni-Al-ФСХ	"	95,4	92,3	45
Ni-Al-ФСХ	" "	90,0	88,0	48
Ni-Al-ФМо	"	78,7	70,7	50
Ni-Al-ФМо	"	86,5	84,5	52
Ni-Al	Толуол	70,0	69,3	60
Ni-Al-ФСХ	"	97,7	94,6	45
Ni-Al-ФСХ	"	93,2	90,4	47
Ni-Al-ФМо	"	70,3	78,0	48
Ni-Al-ФМо	"	73,4	71,2	50

Бензол конверсиясы мен циклогексан шығымы, сондай-ақ Ni-Al-ФСХ максималды болады. Ферроқұймалармен промотирленген катализаторлар, Ni-Al негізіндегі катализаторға қарағанда, өте жоғарғы белсенділікті көрсетті. Ферроқұймалармен промотирленген

катализаторлар ішінен максимальды конверсия 99%, нафтендер көмірсутектер шығымы 95% және Ni-Al-ФСХ процестің өте төменгі ұзақтығы 25 минут. Бұл заңдылықтар катализаторлар белсенділігі бойынша сақталады және толуолды гидрогенизациялау реакциясы үшін де сақталады.

Сұйық фазадағы реакциялардың артықшылығы көрініп тұрады, өйткені процесті төменгі температуралар кезінде жүргізуге болады. Бу фазасындағы процестер кезінде өте жиі аралық және соңғы өнімдер ыдырайды. Гидрлеудің өнеркәсіптік процестері 473-673 К температуралар кезінде жүргізіледі. Біздің тәжірибелерімізде температура 423 К аспайды.

Осылайша, Ni-Al-ФСХ оптимальды катализаторы жасалды, ол ароматты көмірсутектерді гидрлеуде жоғарғы дәрежедегі конверсия және нафтенді көмірсутегілердің шығымын қамтамасыз етеді.

Белгілі болғандай, жоғарғы белсенді, селективті және тұрақты никель қаңқалы катализаторларын алудың өте тиімді әдістеріне, Ni-Al құймаларына қосымша алюминидтерді қалыптастырады және сілтілендірілген катализаторлардың фазалық құрамын өзгертеді. Сонымен, мысалы, Ni-Al құймаларына Ti, Cr, Fe, Zr, W енгізу, белгілі алюминидтермен NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> қатар, үш қосылысы зат құрамын түзуге ықпал жасайды. Үшеулік қосылыстар құрамына келесі заттар жатады- Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>I<sub>z</sub>, NiAl<sub>5</sub>Mo<sub>10</sub>, FeNiAl<sub>10</sub>, ZrNiAl<sub>4</sub>, NiTaAl. Бұдан басқа, Ni -50%, Al-Fe жүйелерінде темір хромның никельмен қатты ерітінділерін түзеді, олардың катализаторда болуы жаңа белсенді орталықтар пайда болуына әсер етеді.

Ескеретін нәрсе, ферроқұймалардың құймалық алюмо-никель катализаторларының физико-химиялық қасиеттеріне әсерлері әдебиеттерде толық сипатталмаған. Осыған байланысты, ферромарганецтің алюмо-никель-катализаторларының құрылысы мен фазалық құрамына әсері зерттелді. Тәжірибелер нәтижесінде көрсеткендей, ферроқұймалардың модифицирлеуші қосымшалары, шығатын құймалар мен катализаторлардың құрылысы мен сандық, сапалық құрамына нақты әсер көрсетеді. Қарапайымдылардан басқа, қосымшалар Ni-Al (50-50) NiAl<sub>3</sub> фазасы мен эвтектиктер (NiAl<sub>3</sub>+Al), жаңа фазалар Ф<sub>x</sub>, әлі зерттелмеген, ашылмағандар үшін жасалады.

Катализаторлар қаңқалы никельден  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>; 2yt Ф<sub>x</sub> құралады. Модифицирлеуші қосымшалар никельдің кристалл торларының параметрлеріне әсер етпейді, бірақ оның кристалдарын нақты дәрежеде майдалайды (4,5 нм дейін) және катализатордың меншікті жоғарғы бетін 112м<sup>2</sup>/г дейін үлкейтеді.

Осылайша, никельді құймалар мен катализаторлардың құрылыстарын және фазалық, химиялық құрамдарын зерттеу нәтижелері көрсеткендей, модифицирлеуші қосымша ретінде ферроқұйма-ферромолибден енгізу, құймадағы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> қатынасына, кристалдар өлшеміне әсер етеді, катализаторлар бөлшектерінің өлшемін және оның меншікті жоғарғы бетін үлкейтеді. Зерттелелетін легирлеуші металдар іс-тәжірибе жүзінде сілтіде ерімейді және катализаторда ерітілген күйде болады. Нәтижесінде барлық өзгерістер, толуол мен бензолды гидрлеу реакциясындағы модифицирленген никель катализаторларының каталитикалық қасиеттеріне жақсы жағынан әсер етеді.

#### Әдебиет

- 1 Виллер и др. Всемирная топливная хартия // Нефтепереработка и нефтехимия. -1999.- № 6.- С.50-55.
- 2 Утельбаева Б.Г., Кедельбаев Б.Ш., Султанов П.А. Использование отходов переработок металлургических заводов при восстановлении органических соединений //НиО ЮК. - №6(15). -1998. - С.158-160.
- 3 Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. -М: Мир, 1973. - 385с.

#### Резюме

В данной работе представлены результаты исследований процессов гидрирования бензола и толуола на сплавных модифицированных никелевых катализаторах модельных соединений, в жидкой фазе ферросплавов - ферросилихрома и ферромолибдена.

При гидрировании ароматических соединений были исследованы разные активности и селективность катализаторов. Промотированные ферросплавами никелевые катализаторы, при разных скоростях и степени конверсии, ароматическое кольцо гидрируют до циклогексана.

Помимо этого, при реакции открытия циклического кольца в исследовании деструкция нафтенов была незаметна. Реакция гидрирования ароматических соединений показывает повышенную начальную скорость, в частности, у бензола при Ni-Al-ФСХ катализаторах, а у катализаторов Ni-Al-ФМо наблюдается заметно повышенное постоянство.

### Summary

In the given work the results of researches of processes гидрирования бензола and толуола on сплавных modified никелевых catalysts of modelling connections, in a liquid phase ферросплавов-ферросилихром and ферромолибденов are submitted.

At гидрировании of aromatic connections, were investigated of different activity and selectivity of catalysts. Промотированные ферросплавами никелевые catalysts, at different speeds and degree of conversion, aromatic ring, гидрируется up to циклогексана.

Besides it, at reaction of opening of a cyclic ring, in research деструкция нафтенов was imperceptible. The reaction гидрирования aromatic connection shows the raised(increased) initial speed, in частности, at бензола at Ni-Al-ФСХ catalysts, as at catalysts Ni-Al-ФМо are appreciable the raised(increased) constancy.